

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-529361

(P2002-529361A)

(43) 公表日 平成14年9月10日 (2002.9.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	A 4 G 0 4 8
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2000-582330 (P2000-582330)	(71) 出願人	エフエムシー・コーポレーション アメリカ合衆国、19103 ペンシルヴェニア、フィラデルフィア、マーケット・ストリート 1735
(86) (22) 出願日	平成11年11月12日 (1999.11.12)	(72) 発明者	ガオ、ユアン アメリカ合衆国、07712 ニュー・ジャージー、オーシャン、オールドリン・ロード 2139、アパートメント 3 ビー
(85) 翻訳文提出日	平成13年5月14日 (2001.5.14)	(72) 発明者	ヤコブレヴァ、マリーナ アメリカ合衆国、28054 ノース・キャロライナ、ガストニア、ハドソン・プールヴァード 1993 ジー
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 9 / 2 6 7 5 8	(74) 代理人	弁理士 奥山 尚一 (外 2 名)
(87) 国際公開番号	W O 0 0 / 2 9 3 3 1		
(87) 国際公開日	平成12年5月25日 (2000.5.25)		
(31) 優先権主張番号	6 0 / 1 0 8 , 3 6 0		
(32) 優先日	平成10年11月13日 (1998.11.13)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 局在化した立方晶のスピネル様の構造相を含まない層状リチウム金属酸化物及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、局在化した立方晶のスピネル様構造を実質的に含まない六方晶系の層状結晶構造を持つ、実質的に単一な相のリチウム金属酸化物を含む。本発明のリチウム金属酸化物は式 $L_1\alpha M\beta A\gamma O_2$ を有し、式中、Mは一以上の遷移金属であり、Aは+2、 $5 \leq N \leq +3$ 、5、0、 $90 \leq \alpha \leq 1.10$ 及び $\beta + \gamma = 1$ となるように平均酸化状態Nを有する一以上のドーパントである。本発明は、また、脱リチウム化形のこれらの化合物、これらの化合物を正極材料として用いるリチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池、及びこれらの化合物の製造方法を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ (式中、Mは一以上の遷移金属であり、Aは+2.5 ≤ N ≤ +3.5、0.90 ≤ α ≤ 1.10 及び β + γ = 1 となるように平均酸化状態Nを有する一以上のドーパントである。) を持つ化合物であって、該化合物が実質的に単一相の六方晶系の層状結晶構造を有し、局在化した立方晶のスピネル様構造相を実質的に含まない化合物。

【請求項2】 式 $Li_{\alpha-x}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ (式中、0 ≤ x ≤ α である。) を持つ化合物で、該化合物が式 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ (式中、Mは一以上の遷移金属であり、Aは+2.5 ≤ N ≤ +3.5、0.90 ≤ α ≤ 1.10 及び β + γ = 1 となるように平均酸化状態Nを有する一以上のドーパントである。) を持つ化合物から式単位当たり x Li を電気化学的に除去することにより誘導されるものであって、該化合物が実質的に単一相の六方晶系の層状結晶構造を有し、局在化した立方晶のスピネル様構造相を実質的に含まない化合物。

【請求項3】 粉末X線回折において、ミラー指数(003)に対応する回折ピークよりも小さな散乱角度には回折ピークが存在しない請求項1又は請求項2に記載の化合物。

【請求項4】 粉末X線回折を用いて、ミラー指数(110)に対応する回折ピークの積分強度がミラー指数(108)に対応する回折ピーク積分強度に対する比が、0.7以上である請求項1～3のいずれかに記載の化合物。

【請求項5】 粉末X線回折を用いて、ミラー指数(110)に対応する回折ピークの積分強度がミラー指数(108)に対応する回折ピーク積分強度に対する比が、0.8以上である請求項1～4のいずれかに記載の化合物。

【請求項6】 粉末X線回折を用いて、ミラー指数(102)に対応する回折ピークの積分強度がミラー指数(006)に対応する回折ピーク積分強度に対する比が、1.0以上である請求項1～5のいずれかに記載の化合物。

【請求項7】 粉末X線回折を用いて、ミラー指数(102)に対応する回折ピークの積分強度がミラー指数(006)に対応する回折ピーク積分強度に対する比が、1.2以上である請求項1～6のいずれかに記載の化合物。

【請求項8】 式 $LiCoO_2$ を持つ請求項1～7のいずれかに記載の化合

物。

【請求項9】 電子常磁性共鳴を用いて、約 $g = 1.2$ でのピークから約 $g = 3$ での谷迄の強度変化が1標準弱ピッチ単位より大きい請求項8に記載の化合物。

【請求項10】 電子常磁性共鳴を用いて、約 $g = 1.2$ でのピークから約 $g = 3$ での谷迄の強度変化が2標準弱ピッチ単位より大きい請求項8に記載の化合物。

【請求項11】 上記ドーパントの平均酸化状態 N が、約 $+3$ である請求項1～10のいずれかに記載の化合物。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載の化合物を含んでなる正極を含みリチウム二次電池又はリチウムイオン二次電池。

【請求項13】 実質的に単一相の六方晶系の層状結晶構造を持ち、局在化した立方晶のスピネル様構造相を実質的に含まない化合物の製造方法であって、該方法が、式 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ (式中、 M は一以上の遷移金属であり、 A は $+2.5 \leq N \leq +3.5$ 、 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$ 及び $\beta + \gamma = 1$ となるように平均酸化状態 N を有する一以上のドーパントである。) を持つリチウム金属酸化物を、少なくとも約 600°C の温度で提供するステップと、この化合物を $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ より大きい速度で冷却するステップを含む方法。

【請求項14】 上記冷却ステップが、上記化合物を $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ より大きい速度で冷却することを含む請求項13に記載の方法。

【請求項15】 上記冷却ステップが、上記化合物を $8 \sim 140^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却することを含む請求項13に記載の方法。

【請求項16】 上記冷却ステップが、上記化合物を $10 \sim 90^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却することを含む請求項13に記載の方法。

【請求項17】 上記提供するステップが、 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 化合物で少なくとも約 800°C の温度で提供されることを含む請求項13～16のいずれかに記載の方法。

【請求項18】 上記冷却ステップが、 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 化合物を均一に冷却することを含む請求項13～17のいずれかに記載の方法。

【請求項19】 上記提供するステップが、 $\text{Li}\alpha\text{M}\beta\text{A}\gamma\text{O}_2$ 化合物を少なくとも約600℃の温度で合成することを含む請求項13～18のいずれかに記載の方法。

【請求項20】 上記提供するステップが、予め合成した $\text{Li}\alpha\text{M}\beta\text{A}\gamma\text{O}_2$ 化合物を少なくとも約600℃の温度で加熱することを含む請求項13～18のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、リチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池用の正極材料として使用されるリチウム金属酸化物、及びリチウム金属酸化物の製造方法に関する。

【0002】

(発明の背景)

式 LiMO_2 (式中、Mは遷移金属である。)のリチウム金属酸化物は、充電型リチウム電池及びリチウムイオン電池用の重要なカソード (正極) 材料である。 LiMO_2 化合物の例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、及び LiMnO_2 が挙げられる。現在、 LiCoO_2 がカソード材料として大部分の市販のリチウム電池及びリチウムイオン電池で使用される。

【0003】

LiMO_2 化合物は、同じ化合物内でも異なる結晶構造及び相を持つことが可能である。例えば、 700°C 以上で合成された LiCoO_2 は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ に類似した六方晶系層状構造を有する。しかしながら、約 400°C で合成された LiCoO_2 は、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ に類似した立方晶のスピネル様構造を有する。双方の構造は、酸素について本質的に同一のFCC (面心立方) の密充填の配置を有するが、この層状構造は層に垂直な方向で小さな歪を有する点異なる。加えて、この2つの構造はカチオン配置の点で異なる。

【0004】

この立方晶のスピネル様 LiCoO_2 は、 700°C を超えて加熱した場合、六方晶系の層状 LiCoO_2 に変化することが確認された。それゆえ、この2つの構造の間の相変態は可能であり、この層状構造は、高温でのみエネルギー的に有利である。層状 LiCoO_2 は、また、電気化学的充電時に50%のリチウムイオンを LiCoO_2 から取り除くと、スピネル LiCo_2O_4 に変化するエネルギー的に有利な傾向も有する。A. van der Venら、Phys. Rev. B 58, 2975 (1998); 及びH. Wangら、J. Electrochem. Soc., 146, 473 (1999)を参照されたい。リチウムがス

スピネル様 LiCoO_2 においては八面体の 16c サイトに、またスピネル LiCoO_2O_4 においては四面体の 8a サイトにあることを除いて、このスピネル様 LiCoO_2 及びスピネル LiCoO_2O_4 も本質的に同一の原子配置を有する。

【0005】

六方晶系の層状 LiMO_2 から立方晶のスピネル様 LiMO_2 への相変態の傾向は、 LiCoO_2 に独自のものではない。層状 LiMnO_2 は、また、電気化学セルにおいて数回のみサイクル後にスピネル様 LiMnO_2 に変化する。立方晶のスピネル様 LiNiO_2 は実験的には観察されていないが、 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ (50%脱リチウム化 LiNiO_2) は、確かに LiNi_2O_4 スピネルに変化する。

【0006】

立方晶のスピネル様構造を有する LiMO_2 化合物の電気化学的性能は、特に、層状構造と比較すると、特に劣っていることが判明した。更には、層状相内又は層状相の表面上に立方晶のスピネル様構造相が単に存在するだけでも電池性能に有害であることも判明した。特に、層状結晶構造内に立方晶のスピネル様相が存在すると、充電型リチウム電池又はリチウムイオン電池の充放電サイクル時、リチウムイオンの拡散が阻止される。更には、エネルギー的に立方晶のスピネル様相が有利であって、速度的な制約のみが大規模の相変態を妨げているために、局在化した立方晶のスピネル様構造の存在は、 LiMO_2 化合物中で相変態を容易に起こすシード(種)として作用することができる。それゆえ、立方晶のスピネル様相が粉末X線回折(XRD)等のバルクの手法によっては検出され得ないレベルでも僅かに存在すると、電池サイクルの問題を生じる可能性がある。

【0007】

(発明の要約)

本発明は、局在化した立方晶のスピネル様構造相を実質的に含まない六方晶系の層状結晶構造を持つ、実質的に単一な相の化合物であるリチウム金属酸化物を提供する。それゆえ、本発明のリチウム金属酸化物は、従来技術の化合物よりも更に一貫した電気化学的性能を有する。加えて、本発明のリチウム金属酸化物化合物は、良好な構造安定性を有し、サイクル中にその構造を維持する。それゆえ

、本発明のリチウム金属酸化物は、充電型リチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池に有用である。

【0008】

本発明のリチウム金属酸化物は、式 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ を有し、式中、Mは一つ又はそれ以上の遷移金属であり、Aは+2、 $5 \leq N \leq +3.5$ 、 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$ 及び $\beta + \gamma = 1$ となるように平均酸化状態Nを有する一つ又はそれ以上のドーパントである。粉末X線回折を用いて測定すると、本発明による $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 化合物は、好ましくはミラー指数(003)に対応する回折ピークよりも小さな散乱角度で回折ピークを持たない。加えて、粉末X線回折を用いて、ミラー指数(110)に対応する回折ピークの積分強度がミラー指数(108)に対応する回折ピーク積分強度に対する比は、好ましくは0.7以上、更に好ましくは0.8以上である。粉末X線回折を用いて、ミラー指数(102)に対応する回折ピークの積分強度がミラー指数(006)に対応する回折ピーク積分強度に対する比は、好ましくは1.0以上、更に好ましくは1.2以上である。ドーパントNの平均酸化状態は、好ましくは約+3である。

【0009】

本発明の一つの好ましい実施形態においては、 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 化合物は、 $LiCoO_2$ である。電子常磁性共鳴を用いて測定すると、本発明の $LiCoO_2$ 化合物は、通常、約 $g = 1.2$ でのピークから約 $g = 3$ での谷迄で1標準弱ピッチ単位 (standard weak pitch unit) より大きく、更に通常は2標準弱ピッチ単位より大きい強度変化を有する。

【0010】

上記の $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 化合物に加えて、本発明は、これらの化合物の電気化学的サイクルから生じる脱リチウム形のこれらの化合物も指向する。特に、本発明は、式 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ を持つ化合物から式単位当たり $x Li$ を電気化学的に除去することにより誘導される $Li_{\alpha-x}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 化合物 (式中、 $0 \leq x \leq \alpha$ である) を含む。式中、Mは一以上の遷移金属であり、Aは+2、 $5 \leq N \leq +3.5$ 、 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$ 及び $\beta + \gamma = 1$ となるように平均酸化状態Nを有する一以上のドーパントである。 $Li_{\alpha-x}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 化合物は、局在化し

た立方晶のスピネル様構造相を実質的に含まない六方晶系の層状結晶構造を持つ実質的に単一相のリチウム金属酸化物化合物である。

【0011】

本発明は、式 $\text{Li}_\alpha \text{M}_\beta \text{A}_\gamma \text{O}_2$ を持つ化合物を含んでなる正極を含むリチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池を更に含む。式中、Mは一以上の遷移金属であり、Aは+2、 $5 \leq N \leq +3.5$ 、 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$ 及び $\beta + \gamma = 1$ となるように平均酸化状態Nを有する一以上のドーパントである。正極に使用される $\text{Li}_\alpha \text{M}_\beta \text{A}_\gamma \text{O}_2$ 化合物は、実質的に単一相の、六方晶系の層状結晶構造であり、局在化した立方晶のスピネル様構造相を実質的に含まない。

【0012】

本発明は、局在化した立方晶のスピネル様構造相を実質的に含まない実質的に単一相の六方晶系の層状結晶構造を持つ化合物を製造する方法を更に含む。Mが一以上の遷移金属であり、Aが+2、 $5 \leq N \leq +3.5$ 、 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$ 及び $\beta + \gamma = 1$ となるように平均酸化状態Nを有する一以上のドーパントである、式 $\text{Li}_\alpha \text{M}_\beta \text{A}_\gamma \text{O}_2$ を持つリチウム金属酸化物は、少なくとも約600℃、好ましくは800℃より高い温度で提供される。次に、このリチウム金属酸化物は、8℃/分以上、好ましくは8～140℃/分、更に好ましくは10～100℃/分の速度で冷却される。このリチウム金属酸化物は、少なくとも約600℃、好ましくは800℃より高い温度で合成され、次にこれらの速度で冷却されることができ、又はリチウム金属酸化物は予め合成され、少なくとも約600℃、好ましくは800℃より高い温度で合成され、次にこれらの速度で冷却されることができる。このリチウム金属酸化物は、好ましくは均一に冷却されて、製造される材料にわたって均一性がもたらされる。

【0013】

本発明の一つの好ましい方法の実施形態においては、 $\text{Li}_\alpha \text{M}_\beta \text{A}_\gamma \text{O}_2$ 化合物は LiCoO_2 であり、リチウムソース（リチウム源）化合物とコバルトソース化合物を用いて本発明の方法により製造される。特に、好ましいリチウムソース化合物は、 Li_2CO_3 と LiOH とからなる一群から選ばれ、好ましいコバルトソース化合物は、 Co_3O_4 と $\text{Co}(\text{OH})_2$ とからなる一群から選ばれる。更

に好ましくは、 LiCoO_2 は、 Li_2CO_3 と Co_3O_4 から製造される。

【0014】

本発明の好ましい実施形態及び代替の実施形態の双方を記述する次の詳細な説明と添付図面を考慮に入れば、当業者には、本発明のこれら及び他の特徴及び利点は、更に容易に明白になるであろう。

【0015】

(発明の好ましい実施形態の詳細な説明)

図面及び次の詳細な説明において、本発明の実施を可能にするために、好ましい実施形態が詳細に説明される。本発明はこれらの特定の好ましい実施形態に関して説明されるが、本発明がこれらの好ましい実施形態に限定されるものでないことは理解されよう。しかし、反対に、本発明は、次の詳細な説明及び添付図面を考慮に入れば明白であるように、多数の代替物、変形物及び同等物を含む。

【0016】

本発明は、結晶の表面上又は結晶内に局在化した立方晶のスピネル様構造を実質的に含まない六方晶系の層状結晶構造を持つ、実質的に単一な相のリチウム金属酸化物を指向する。本発明のリチウム金属酸化物は、式 $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_z$ を有し、式中、Mは一以上の遷移金属であり、Aは $+2.5 \leq N \leq +3.5$ 、 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$ 、 $\beta > 0$ 、 $\gamma \geq 0$ 及び $\beta + \gamma = 1$ となるように平均酸化状態Nを有する一以上のドーパントである。好ましくは、遷移金属Mは、Ni、Co、Mn、又はこれらの組み合わせである。

【0017】

ドーパントAは、 $+2.5 \leq N \leq +3.5$ 、好ましくはNが約3である酸化状態Nを生じるように選ばれたM以外の元素である。当業者により容易に理解されるように、平均酸化状態Nは、ドーパントの使用モル量とドーパントの使用原子価に基づく。例えば、ドーパントがモル基準で40%の Ti^{4+} と60%の Mg^{2+} である場合には、平均酸化状態Nは、 $(0.4)(+4) + (0.6)(+2) = +2.8$ である。

【0018】

上記に定義されたように、ドーパントAは、遷移金属Mを置換するために使用

され、リチウム金属酸化物におけるリチウムイオンの代りをするために使用されない。すなわち、 $\beta = 1 - \gamma$ である。それゆえ、可逆的容量は、本発明のインターカレーション化合物において最大とされる。本発明に使用されるドーパントは、例えば、Ti、Zr、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、Si、Ge、Sn及びこれらの組み合わせ等の金属と非金属を含む。例えば、Aは、等量のドーパント Ti^{4+} と Mg^{2+} を含むことができる。通常、本発明の化合物においては、 r は0以上（0を含む。）であって、約0.5未満である。

【0019】

本発明の化合物の実質的に単一相の、六方晶系の層状構造は、例えば、これらの粉末X線回折パターンによりキャラクタリゼーションされることができる。通常、粉末X線回折を用いて測定すると、本発明による $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 化合物は、好ましくはミラー指数（003）に対応する回折ピークよりも小さな散乱角度で回折ピークを持たず、本発明の化合物が実質的に単一相であることを示す。加えて、粉末X線回折を用いて、ミラー指数（110）に対応する回折ピークの積分強度がミラー指数（108）に対応する回折ピーク積分強度に対する比は、好ましくは0.7以上、更に好ましくは0.8以上である。粉末X線回折を用いて、ミラー指数（102）に対応する回折ピークの積分強度がミラー指数（006）に対応する回折ピーク積分強度に対する比は、好ましくは1.0以上、更に好ましくは1.2以上である。これらの測定についての積分強度は、各ピーク下の測定面積を基準とする。あるいは、積分強度の粗い比較を行うために、ピークの高さを使用することができ、ピークの幅が比較的均一であるために、ピーク高さの比は比較される2つのピークの積分強度の比にほぼ等しい。

【0020】

本発明の一つの好ましい実施形態において、 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 化合物は $LiCoO_2$ である。電子常磁性共鳴を用いて測定すると、本発明の $LiCoO_2$ 化合物は、通常、約 $g = 1.2$ でのピークから約 $g = 3$ での谷迄で1標準弱ピッチ単位より大きく、更に通常は2標準弱ピッチ単位より大きい強度変化を有する。特に、図4は、実施例で更に詳細に説明されるが、EPRのこの領域における強度変化を示す。

【0021】

更には、 LiCoO_2 は好ましいとして記述されるが、本発明は、 LiCoO_2 以外の式 $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ の化合物にも当てはまる。特に、当業者によれば容易に理解されるように、上式（例えば、式中、MはNi又はMnである。）の他のリチウム金属酸化物は、 LiCoO_2 に類似した層状結晶構造を有する。それゆえ、本発明は、これらの LiMO_2 化合物一般に当てはまり、結晶内又は結晶の表面上での立方晶のスピネル様相の形成又は変態を抑制し、リチウム二次電池又はリチウムイオン二次電池における材料の性能を増進する。

【0022】

本発明は、局在化した立方晶のスピネル様構造相を実質的に含まない実質的に単一相の六方晶系の層状結晶構造を持つ化合物を製造する方法を更に含む。この方法によれば、Mが一以上の遷移金属であり、Aが $+2.5 \leq N \leq +3.5$ 、 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$ 及び $\beta + \gamma = 1$ となるように平均酸化状態Nを有する一以上のドーパントである、式 $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ を持つリチウム金属酸化物が、少なくとも約600℃、好ましくは800℃より高い温度で提供される。この材料をこれらの温度で合成するか、又は予め合成された材料を加熱することにより、このリチウム金属酸化物をこれらの温度で提供することができる。

【0023】

リチウム、M及びAを含む化学量論的量のソース化合物を一緒に混合して、上記の式 $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ に所望のモル比を与えることにより、本発明のリチウム金属酸化物化合物を製造又は合成することができる。ソース化合物（原料）は、純粋な元素とすることができるが、通常、これらの酸化物又は塩等の元素含有化合物である。例えば、ソース化合物は、通常、水和あるいは無水の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物又はフッ化物であるが、得られるリチウム金属酸化物化合物において元素の欠陥を生じさせないいかなる他の好適なソース化合物とすることができる。リチウム金属酸化物化合物のための元素は、各々別々なソース化合物から供給されたり、又は少なくとも2つの元素は、同じソース化合物から供給されることができる。加えて、このソース化合物は、任意の望ましい順序で混合されることができる。

【0024】

リチウム金属酸化物化合物は、好ましくは固相反応により製造されるが、ゾル-ゲル型の反応等の湿式化学の方法又はスプレー乾燥法を単独で、又は固相反応と組み合わせて使用して、原料を反応させるのが有利である。例えば、MとAを含むソース化合物を水等の溶媒を用いる溶液として製造し、MとAを水酸化物等の緊密に混合した化合物として溶液から沈殿させることができる。次に、混合した化合物をリチウムソース化合物とブレンドすることができる。ソース化合物を他のソース化合物の溶液に懸濁し、得られたスラリーをスプレー乾燥して、緊密な混合物を得ることにより、反応混合物を製造することもできる。通常、反応方法の選択は、使用原料と所望最終製品に依り変わる。

【0025】

MがCoである本発明の一つの好ましい方法の実施形態においては、リチウムソース化合物とコバルトソース化合物を用いてリチウム金属酸化物（例えば、 LiCoO_2 ）を製造する。特に、好ましいリチウムソース化合物は、 Li_2CO_3 と LiOH とからなる一群から選ばれ、好ましいコバルトソース化合物は、 Co_3O_4 と Co(OH)_2 とからなる一群から選ばれる。

【0026】

更に好ましくは、 LiCoO_2 は、 Li_2CO_3 と Co_3O_4 から製造される。

【0027】

一度製造されると混合物は、反応してリチウム金属酸化物を形成することができる。好ましくは、 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度でリチウム金属酸化物化合物を単一相で生成するのに十分な時間混合物を焼成することにより、混合物が反応する。この混合物は、一般に合計約4時間～約48時間で一以上の焼成ステップで焼成される。混合物を焼成するのに、回転か焼炉、固定炉又はトンネル炉等の、ソース化合物を均一に加熱して、リチウム金属酸化物を生成するいかなる好適な装置も使用することができる。

【0028】

リチウム金属酸化物を最終製造温度とせしめたならば、又は予め合成したリチウム金属酸化物を再加熱した後は、リチウム金属酸化物は $8^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上、好まし

くは8～140℃/分、更に好ましくは10～100℃/分の速度で冷却される。140℃/分を超える速度での冷却は、結果として、8～140℃/分の速度で冷却されたリチウム金属酸化物の強度を持たない高結晶性の応力及び歪を持つ構造を生じることが見出された。更には、8℃/分未満での速度での冷却は、結果として、結晶の表面上又は結晶内での局在化した立方晶のスピネル様構造相を形成することと、このように低下した電気化学的性能を生じることが発見された。本発明のリチウム金属酸化物については、結晶の表面上又は結晶内での局在化したヘテロ構造的な相、例えば、立方晶のスピネル様相が存在しないことが、充放電サイクル時の Li^+ イオンの拡散を妨げる更なる相変態を誘起しない。このように、本発明の六方晶系の層状化合物は、更に遅い速度で冷却された従来技術の化合物よりも良好で、一貫した電気化学的性能を有する。

【0029】

このリチウム金属酸化物は、好ましくは本発明により均一に冷却（急冷）される。特に、このリチウム金属酸化物材料は、好ましくはほぼ同じ速度で冷却される。例えば、平均冷却速度と材料の任意の特定な部分に対する冷却速度の間の変動は、約10パーセント未満でなければならない。本発明の一つの好ましい実施形態においては、回転か焼炉、又は小床深さの固定炉又はトンネル炉を用いて均一な冷却を達成することができる。本発明により製造された均一に冷却された材料は、均一冷却されなかった材料よりも材料物性の点で均質性が大きく、変動が少ない。

【0030】

本発明は、本発明のリチウム金属酸化物を含んでなる正極を含むリチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池を更に含む。通常、本発明のリチウム金属酸化物化合物は、炭素質材料とバインダーポリマーと組み合わせて、カソードを形成する。このリチウム電池の負極は、リチウム金属又は合金、又はリチウム金属に対して約0.0～0.7Vの電気化学的電位で可逆的にリチウム化及び脱リチウム化することが可能であるいかなる材料とすることができる。負極材料の例は、H、B、Si及びSnを含む炭素質材料、スズ酸化物、スズ-ケイ素酸化物、及び複合スズ合金を含む。負極は、電子絶縁性セパレーターを用いてセル中で正極

材料から隔離される。この電気化学セルは更に電解質を含む。この電解質は、非水液体、ゲル又は固体とすることができ、好ましくはリチウム塩、例えば、 LiPF_6 を含む。本発明のリチウム金属酸化物化合物を正極材料として用いる電気化学セルは、セルラーホン、カムコーダー (camcorder)、及びラップトップコンピュータ等のポータブル電子機器、及び電気自動車やハイブリッド電気自動車等の大電力用途での使用に組み合わせられることができる。

【0031】

本発明のリチウム金属酸化物化合物により、電池の充電及び放電サイクル時双方でリチウムイオンが容易に拡散することができる。特に、式単位当たり $x \text{ Li}$ が式単位当たり電気化学的に除去されるこれらのリチウム金属酸化物に対する放電サイクルにおいては、リチウム金属酸化物は式 $\text{Li}_{\alpha-x} \text{M}_{\beta} \text{A}_{\gamma} \text{O}_z$ (式中、 $0 \leq x \leq \alpha$) をとる。

本発明のリチウム金属酸化物化合物は、当業界で望まれるような、良好な初期比容量及び良好なサイクル性を有することが判明した。例えば、本発明の LiCoO_2 の初期比容量は、 140 mAh/g より大きく、好ましくは 150 mAh/g より大きい。加えて、本発明のリチウム金属酸化物に対する100サイクルでの容量損失は、 $C/3$ (充電又は放電の完結に3時間) の定電流でリチウムに対して $3.0 \sim 4.3 \text{ V}$ でサイクルする場合25%未満、好ましくは20%未満である。

【0032】

ここで、本発明は、次の非限定的な実施例により更に示される。

【0033】

実施例1

市販の LiCoO_2 試料 (試料1) を 950°C 迄1時間で加熱し、次に試料を高温域から直接取り出して、試料をステンレススチールパンの上に室温で拡げることにより急冷した。冷却時間は 950°C から室温迄約10分と見積もられた。試料1及び急冷試料 (試料2) を異なる電気化学セル用の正極材料として使用し、各セルは Li 金属を負極とするコインセル構造を使用した。NRC2325コインセルハードウェア及びセルガード3501セパレーターを使用した。電解質

は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート溶剤の50：50混合物中の1MLiPF₆であった。正極は、アルミニウム箔上にコートされた、85%の活性材料（重量）、10%のスーパー STMカーボンブラック及びバインダーポリマーとしての5%のポリビニリデンフルオライド（PVDF）からなるものであった。充電及び放電の双方においてC/3（充電又は放電の完結に3時間）の定電流を用いて、3.0～4.3Vでサイクル試験を行った。

【0034】

図1は、試料1と試料2のサイクル性能を比較する。図1に示すように、試料2は試料1よりもサイクル時更なる容量を保持し、試料1よりも改良されたサイクル性能を有する。

【0035】

加えて、Bruker Instruments EMX系を用いて、試料1と試料2の電子常磁性共鳴（EPR）スペクトルを得た。磁場の掃引（スイープ）は、100～5100ガウスであり、マイクロウェーブ周波数は、9.85GHzに固定であった。1.14の補正係数のBruker Instrumentsの弱ピッチの標準（KCl中0.0035%ピッチ）を使用して、強度を校正した。図2はこの標準からのEPRスペクトルを示す。図2に示すように、この標準からの炭素の形状（フィーチャー）の強度を1.14の標準弱ピッチ単位として定義する。

【0036】

測定のために、LiCoO₂試料（試料1と試料2）を希釈せずにEPR管中に直接に充填した。試料1と2の得られたEPRスペクトルをそれぞれ図3と図4に示す。図3と図4の双方における $g = 2.14$ 近傍の鋭い形状（フィーチャー）は、ニッケル不純物によるものである。図4の約 $g = 1.4$ から約 $g = 2.5$ 迄の幅広の形状は、本発明により製造されるLiCoO₂に特徴的な高スピンコバルトによるものである。

【0037】

試料1と2の熱重量分析（TGA）も行った。図5に示すように、試料1も試料2も650～900℃の範囲でいかなる顕著な重量減少も有しなかった。

【0038】

本発明により製造した試料2を粉末X線回折を用い、 $\text{Cu K}\alpha$ 線で更に試験して、この材料が実質的に単一相の、六方晶系層状構造を持つかどうかを確認した。図6に示すように、試料2は、粉末X線回折を用いて、ミラー指数(110)に対応する回折ピークの積分強度がミラー指数(108)に対応する回折ピークの積分強度に対する比が0.7以上であり、粉末X線回折を用いて、ミラー指数(102)に対応する回折ピークの積分強度がミラー指数(006)に対応する回折ピークの積分強度に対する比が1.0以上であり、本発明により所望されるように、ミラー指数(003)に対応する回折ピークも小さい散乱角度での粉末X線回折を用いて回折ピークがない。

【0039】

実施例2

化学量論的量の Li_2CO_3 と Co_3O_4 を混合し、次に、室温から950℃迄3.75℃/分の速度で加熱し、950℃で5時間保持し、次に約3.7℃/分の速度で室温迄冷却した(合計冷却時間は4時間よりも若干長い)。得られた化合物は試料3である。化学量論的量の Li_2CO_3 と Co_3O_4 を混合し、次に、室温から950℃迄3.75℃/分の速度で加熱し、950℃で5時間保持し、次に約8℃/分の速度で室温迄冷却した(合計冷却時間は丁度2時間以下)。得られた化合物は試料4である。

【0040】

試料3と4を実施例1に記述した方法によりサイクル試験した。図7は、試料3と試料4のサイクル性能を比較する。図7に示すように、本発明により製造した試料4は、試料3よりも良好なサイクル性能を有する。

【0041】

本発明の上記の説明を読み、添付図面を見れば、当業者ならばその変更及びバリエーションを行うことができるのは理解される。これらの変更及びバリエーションは、特許請求の範囲の精神及び範囲の中に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

比較の化合物（試料1）と本発明による化合物（試料2）の間でサイクル性能を比較するグラフである。

【図2】

1.14の相関因子を持つ弱ピッチの標準試料の電子常磁性共鳴（EPR）スペクトルを示すグラフである。

【図3】

比較の化合物（試料1）のEPRスペクトルを示すグラフである。

【図4】

本発明の化合物（試料2）のEPRスペクトルを示すグラフである。

【図5】

比較の化合物（試料1）と本発明による化合物（試料2）に対する熱重量分析（TGA）曲線を示すグラフである。

【図6】

本発明による化合物（試料2）に対するCuK α 線を用いた粉末X線回折パターンである。

【図7】

比較の化合物（試料3）と本発明による化合物（試料4）のサイクル性能を比較するグラフである。

【図1】

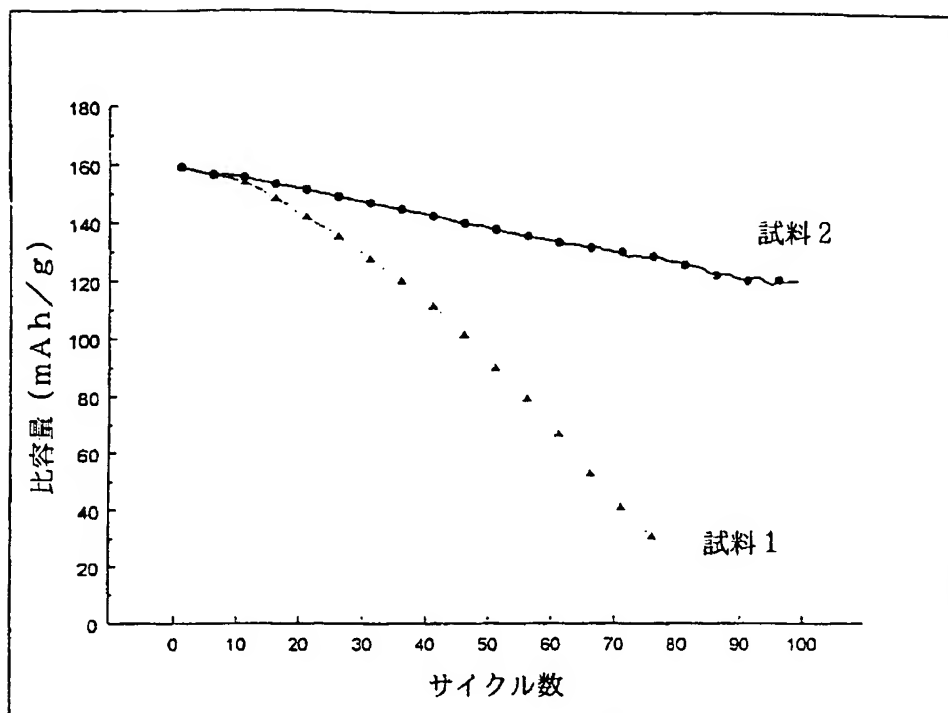


Fig. 1

【図2】

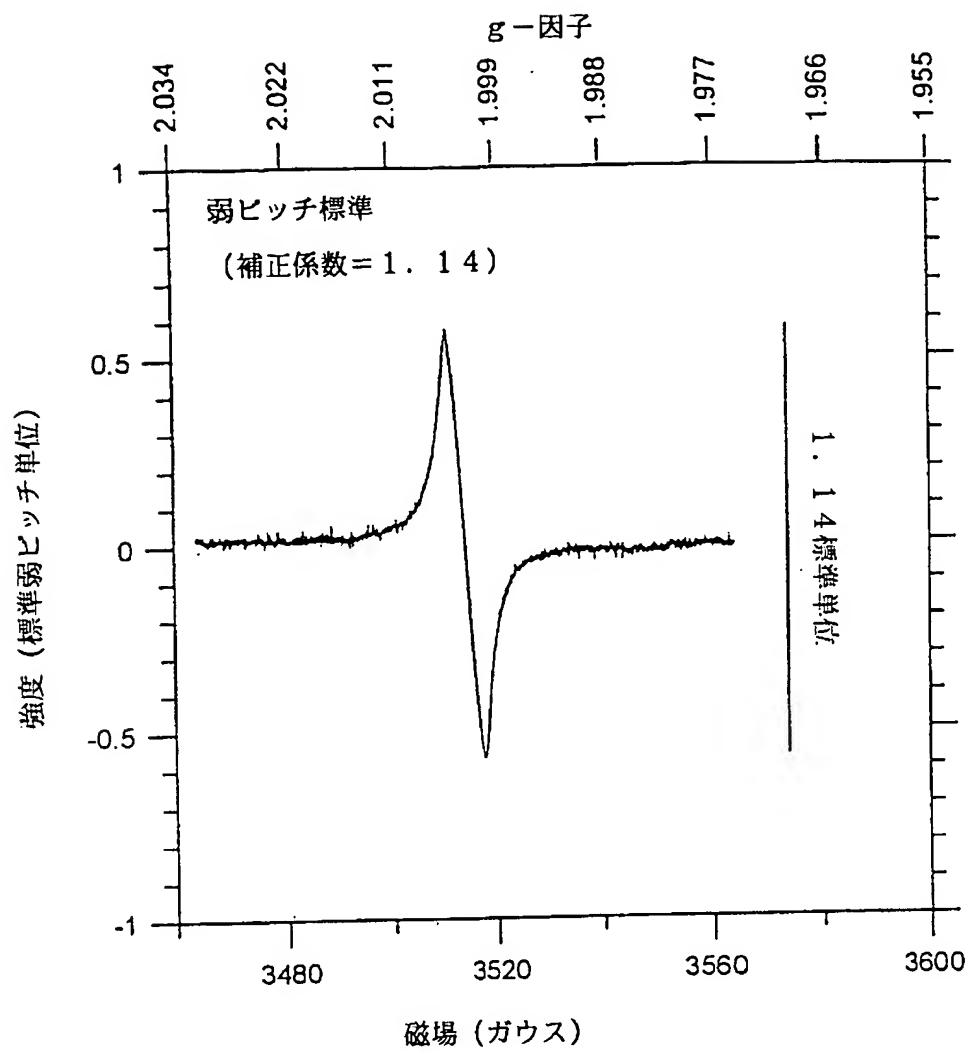


Fig. 2

【図3】

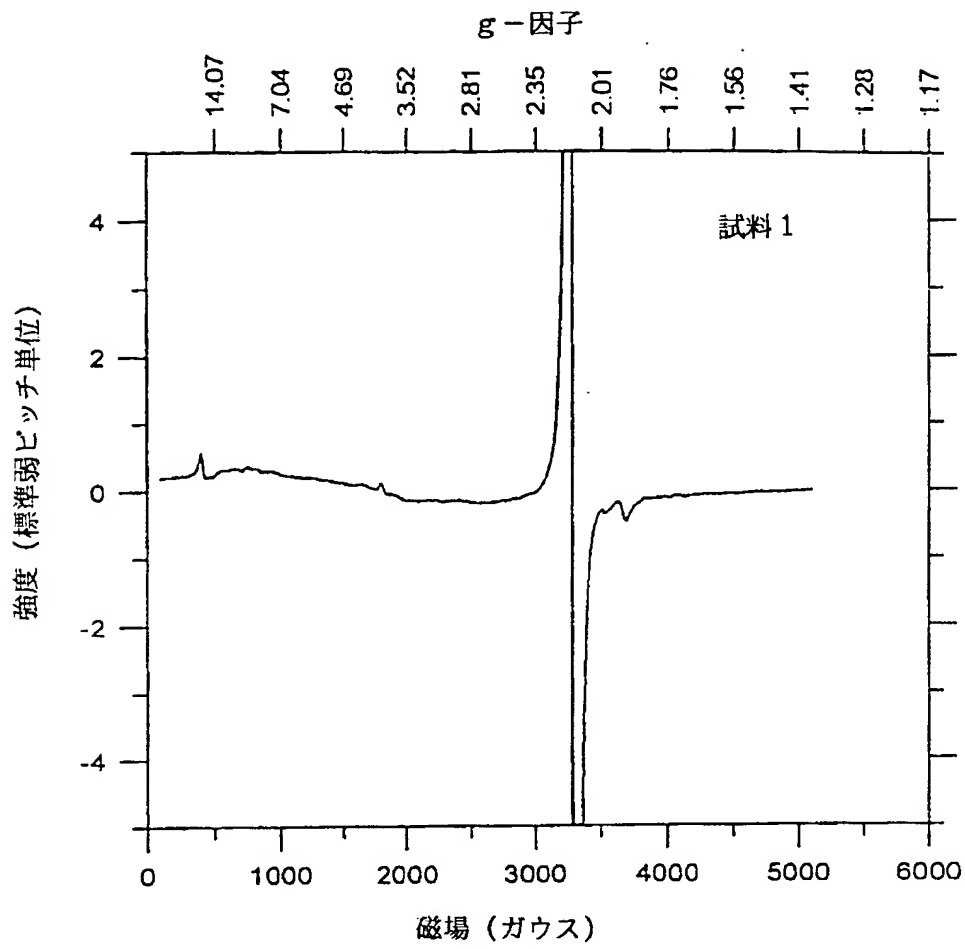


Fig. 3

【図4】

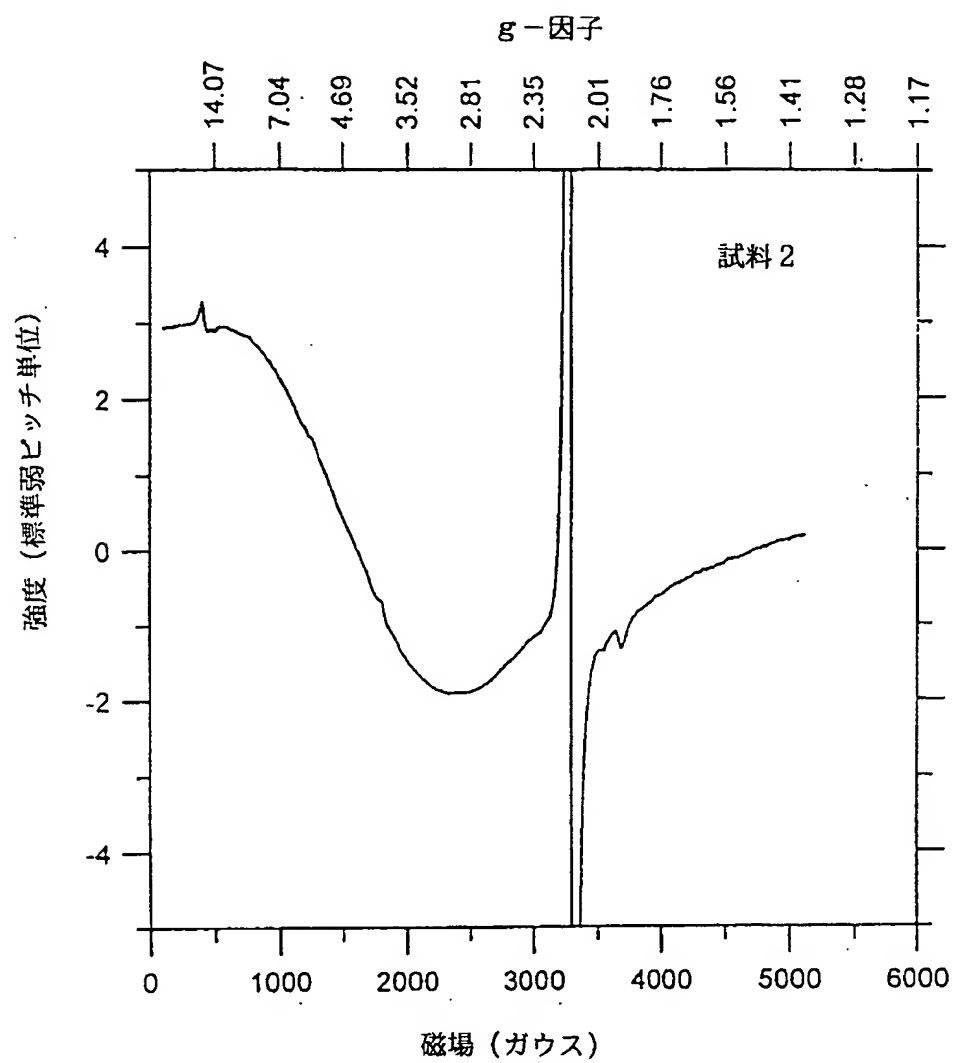


Fig. 4

【図5】

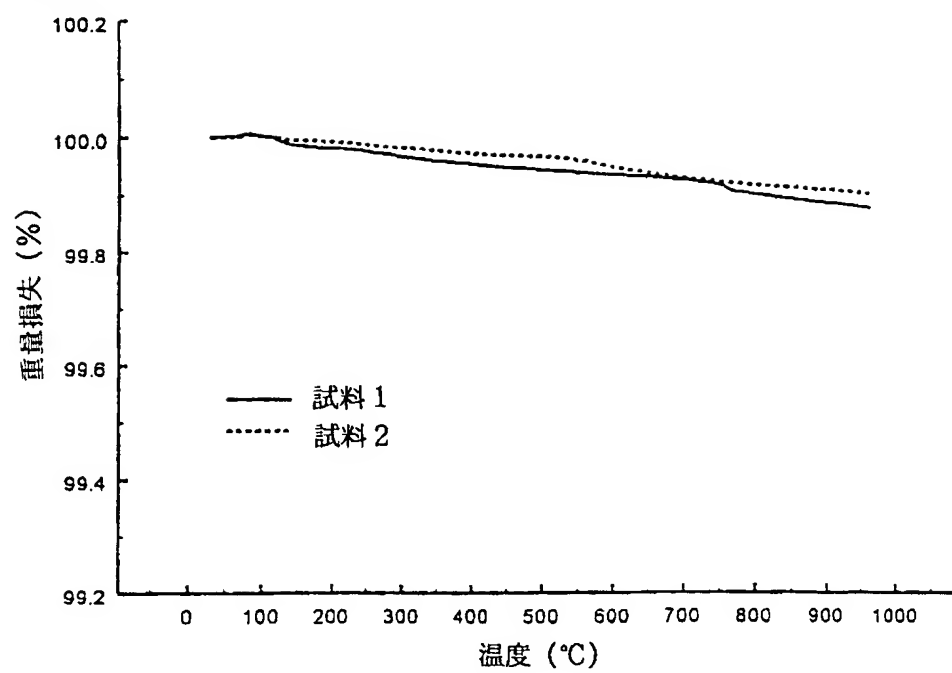
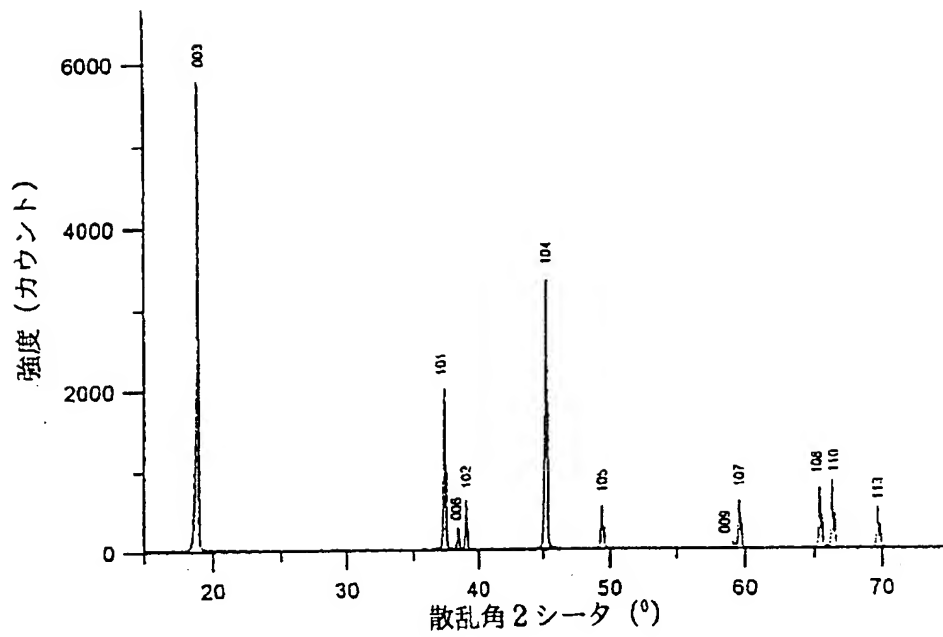


Fig. 5

【図6】



CuK α 線で測定した試料2のXRD回折パターンである。
ミラー指数は、各ピーク上に示す。

Fig. 6

【図7】

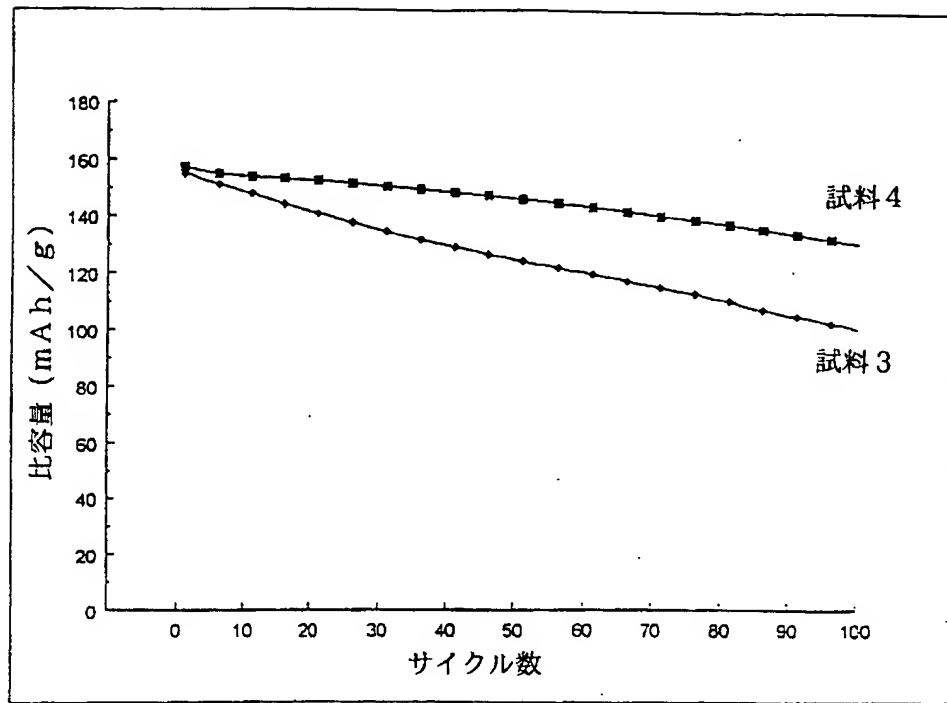


Fig. 7

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C01G51/00 C01G1/00 H01M4/52		International Application No. PCT/US 99/26758
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C01G H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BOYLE T J ET AL: "RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY CATHODES. NONAQUEOUS SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF LIC002" CHEMISTRY OF MATERIALS, US, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, vol. 10, no. 8, 1 August 1998 (1998-08-01), pages 2270-2276, XP000776652 ISSN: 0897-4756 the whole document	1, 8-10
A		2-7, 12, 13
X	EP 0 672 622 A (TDK CORP) 20 September 1995 (1995-09-20) claims 1, 2, 8, 11	1-3, 11, 12
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 March 2000		Date of mailing of the international search report 31/03/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6818 Patenthuis 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 840-6040, Tlx 31 801 801 Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Siebel, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Title and Application No.

PCT/US 99/26758

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 646 546 A (FUJI CHEM IND CO LTD) 5 April 1995 (1995-04-05) page 4, line 22 - line 54 page 8, line 9 - line 29; figures 1,2; table 1	1-3,8,12
X	CA 2 123 489 A (YUASA BATTERY CO LTD) 31 March 1994 (1994-03-31) the whole document	1-3,8,12
A		4-7, 13-20
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 04, 30 April 1999 (1999-04-30) & JP 11 016573 A (SUMITOMO METAL MINING CO LTD), 22 January 1999 (1999-01-22) abstract & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 130, no. 10, 1999 Columbus, Ohio, US; abstract no. 127482, A. YAMANAKA, R. KATSURAO, T. TSUJIMURA: "Lithium cobalt mixed oxides for cathodes of secondary lithium ion batteries and their manufacture" abstract	1-8
A	WO 97 07555 A (BELL COMMUNICATIONS RES) 27 February 1997 (1997-02-27) page 3, line 14 - page 4, line 6 page 6, line 26 - page 7, line 12; example 1	1,2,8, 13-20
A	SUN Y -K ET AL: "SYNTHESIS OF ULTRAFINE LICOO2 POWDERS BY THE SOL-GEL METHOD" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 6B, CHAPMAN AND HALL LTD. LONDON, vol. 31, no. 14, 15 July 1996 (1996-07-15), pages 3617-3621, XP000599896 ISSN: 0022-2461 the whole document	1-8,11, 12

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.

PCT/US 99/26758

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0672622 A	20-09-1995	DE 69414235 D	03-12-1998
		DE 69414235 T	22-04-1999
		JP 8055624 A	27-02-1996
		US 5503930 A	02-04-1996
EP 0646546 A	05-04-1995	JP 2729176 B	18-03-1998
		JP 8130013 A	21-05-1996
		DE 69410378 D	25-06-1998
		DE 69410378 T	17-09-1998
		US 5648057 A	15-07-1997
		CA 2137081 A	13-10-1996
		WO 9422767 A	13-10-1994
CA 2123489 A	31-03-1994	NONE	
JP 11016573 A	22-01-1999	NONE	
WO 9707555 A	27-02-1997	US 5693435 A	02-12-1997
		AU 6493896 A	12-03-1997
		CA 2229519 A	27-02-1997
		EP 0846345 A	10-06-1998

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ワン, ヒュー・エイチ

アメリカ合衆国、33511 フロリダ、ブランドン、ハーネス・ホース・レイン

1419、アパートメント #304

(72)発明者 エンゲル, ジョン・エフ

アメリカ合衆国、28012 ノース・キャロライナ、ベルモント、サミュエル・ピンクニー・ドライヴ 5024

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB05 AC06 AD06 AE05
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL12 AM03
AM07 BJ03 CJ02 DJ17 HJ00
HJ02 HJ13 HJ14
5H050 AA07 AA08 BA17 CA07 CB12
FA19 GA02 HA02 HA13 HA20

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成15年8月26日(2003. 8. 26)

【公表番号】特表2002-529361(P2002-529361A)

【公表日】平成14年9月10日(2002. 9. 10)

【年通号数】

【出願番号】特願2000-582330(P2000-582330)

【国際特許分類第7版】

C01G 51/00

H01M 4/02

4/58

10/40

【F I】

C01G 51/00 A

H01M 4/02 C

4/58

10/40 Z

【手続補正書】

【提出日】平成15年3月28日(2003.3.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 $Li_{\alpha}M\beta A\gamma O_2$ (式中、Mは一以上の遷移金属であり、Aは+2、 $5 \leq N \leq +3.5$ 、 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$ 及び $\beta + \gamma = 1$ となるように平均酸化状態Nを有する一以上のドーバントである。)を持つ化合物であって、該化合物が実質的に単一相の六方晶系の層状結晶構造を有し、局在化した立方晶のスピネル様構造相を実質的に含まない化合物。

【請求項2】 式 $Li_{\alpha-x}M\beta A\gamma O_2$ (式中、 $0 \leq x \leq \alpha$ である。)を持つ化合物で、該化合物が式 $Li_{\alpha}M\beta A\gamma O_2$ (式中、Mは一以上の遷移金属であり、Aは+2、 $5 \leq N \leq +3.5$ 、 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$ 及び $\beta + \gamma = 1$ となるように平均酸化状態Nを有する一以上のドーバントである。)を持つ化合物から式単位当たりxLiを電気化学的に除去することにより誘導されるものであって、該化合物が実質的に単一相の六方晶系の層状結晶構造を有し、局在化した立方晶のスピネル様構造相を実質的に含まない化合物。

【請求項3】 粉末X線回折において、ミラー指数(003)に対応する回折ピークよりも小さな散乱角度には回折ピークが存在しない請求項1又は請求項2に記載の化合物。

【請求項4】 粉末X線回折を用いて、ミラー指数(110)に対応する回折ピークの積分強度がミラー指数(108)に対応する回折ピーク積分強度に対する比が、0.7以上である請求項1～3のいずれかに記載の化合物。

【請求項5】 粉末X線回折を用いて、ミラー指数(110)に対応する回折ピークの積分強度がミラー指数(108)に対応する回折ピーク積分強度に対する比が、0.8以上である請求項1～4のいずれかに記載の化合物。

【請求項6】 粉末X線回折を用いて、ミラー指数(102)に対応する回折ピークの積分強度がミラー指数(006)に対応する回折ピーク積分強度に対する比が、1.0以上である請求項1～5のいずれかに記載の化合物。

【請求項7】 粉末X線回折を用いて、ミラー指数(102)に対応する回折ピークの積分強度がミラー指数(006)に対応する回折ピーク積分強度に対する比が、1.2以上である請求項1～6のいずれかに記載の化合物。

【請求項8】 式 $LiCoO_2$ を持つ請求項1～7のいずれかに記載の化合物。

【請求項9】 電子常磁性共鳴を用いて、約 $g = 1.2$ でのピークから約 $g = 3$ での谷迄の強度変化が1標準弱ピッチ単位より大きい請求項8に記載の化合物。

【請求項10】 電子常磁性共鳴を用いて、約 $g = 1.2$ でのピークから約 $g = 3$ での谷迄の強度変化が2標準弱ピッチ単位より大きい請求項8に記載の化合物。

【請求項11】 上記ドーバントの平均酸化状態 N が、約+3である請求項1～10のいずれかに記載の化合物。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載の化合物を含んでなる正極を含むリチウム二次電池又はリチウムイオン二次電池。

【請求項13】 実質的に単一相の六方晶系の層状結晶構造を持ち、局在化した立方晶のスピンル様構造相を実質的に含まない化合物の製造方法であって、該方法が、式 $Li_{1-\alpha}M\beta A\gamma O_2$ （式中、 M は一以上の遷移金属であり、 A は $+2.5 \leq N \leq +3.5$ 、 $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$ 及び $\beta + \gamma = 1$ となるように平均酸化状態 N を有する一以上のドーバントである。）を持つリチウム金属酸化物を、少なくとも約 600°C の温度で提供するステップと、この化合物を $8^\circ\text{C}/\text{分}$ より大きい速度で冷却するステップを含む方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】削除

THIS PAGE BLANK (USPTO)

JP Patent Kohyo 2002-529361

[Claim 1]

A compound having the formula $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ (where M is one or more transition metals, A is one or more dopants having an average oxidation state N such that $+2.5 \leq N \leq +3.5$, $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$ and $\beta + \gamma = 1$), said compound having a substantially single phase, hexagonal layered crystal structure and being substantially free of localized cubic spinel-like structural phases.

[Claim 2]

A compound having the formula $\text{Li}_{\alpha-x}\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ (where $0 \leq x \leq \alpha$), said compound being derived by electrochemically removing $x\text{Li}$ per formula unit from a compound having the formula $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ (where M is one or more transition metals, A is one or more dopants having an average oxidation state N such that $+2.5 \leq N \leq +3.5$, $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$ and $\beta + \gamma = 1$), and said compound having a substantially single phase, hexagonal layered crystal structure and being substantially free of localized cubic spinel-like structural phases.

[Claim 13]

A method of preparing a compound having a substantially single phase, hexagonal layered crystal structure and being substantially free of localized cubic spinel-like structural phases, said method comprising the steps of:

providing a lithium metal oxide having the formula $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ (where M is one or more transition metals, A is one or more dopants having an average oxidation state N such that $+2.5 \leq N \leq +3.5$, $0.90 \leq \alpha \leq 1.10$ and $\beta + \gamma = 1$) at a temperature of at least about 600°C ; and

cooling the heated lithium metal oxide to room temperature at a rate of greater than $8^\circ\text{C}/\text{min}.$

THIS PAGE BLANK (USPTO)